Title	レオロジーの幾何学的研究-VII : 熱力学的考察について
Author(s)	池田, 恵
Citation	物性研究 (1969), 13(2): 103-114
Issue Date	1969-11-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/87227
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

レオロジーの幾何学的研究－Ⅶ

－ 熱力学的考察について －

東大工　池田　恵

（10月13日受理）

§1 序

我々が今までのべてきた幾何学的考察においては，その方法論的拡張として，もっぱら数学的な意味での幾何学的拡張についてのみ考えてきたわけで，接触テンソル解析的な拡張，[1] film－space 的な拡張[2] などを主として扱ってきた。一方，これに対して，既に筆者が別のところでものべた如く，[3] 純物理的な要請からも当然なことであるが，熱力学的な考察という拡張も考えられなければならないわけである。つまり，我々が今までのべてきた一般的な変形論の立場に温度をとり入れることを考えなければならない。従来，高分子物性をはじめとするレオロジー的物性にとって，温度の影響は著しいものがあり，例えば，転移現象はもちろんのこと，熱レオロジー的単純性などの具体例が存在する。一口にいえば，時間と温度という二つのパラメータをどのように取入れていくかという方法論的拡張になるわけであり，温度効果のあるレオロジー的変形場で，線型粘弾性の範囲では熱レオロジー的単純性が良く知られているが，非線型効果については，その解析が正確に行なわれておらず，その意味では，我々の立場での熱力学的拡張は有効性をもつといえる。

§2 レオノーム幾何学的考察の温度導入による方法論上の拡張について

前節ではこの問題を，時間と温度という二つのパラメータを如何にとり入れるかという問題に還元させることと記したが，我々の立場としては，従来どおり，レオロジー的変形場をレオノーム幾何学によって把握する方針をあくまで貫ぬきたい。従って，(x^{κ}, t)－field に温度Tを導入するとどうなるかという拡張を論ずることになる。

さて，変形即座標変換という把握から，強ベクトル場の構成[4),5)] を考えていくわけであるが，その座標変換が，従来は，

$$dx^{\kappa} = A^{\kappa}_{i}(x, t)\, dx^{i} \tag{2·1}$$

で規定されるところを，ここでは更に A^{κ}_{i} が温度Tにも依存するとして

$$dx^{\kappa} = A^{\kappa}_{i}(x, t;\ T)\ dx^{i} \tag{2·2}$$

に拡張する。但し，この論文では，すべて強ベクトル及び強テンソル量を用いて表現してあることとする。

（2·2）の規定は，最も一般的な形式であり，我々の上記の要請を満した形である。よって（2·2）に基づいて，あくまでtを独立変数に考えていって，従来通り強ベクトル場を構成していくことを考えていけばよい。この（x，t；T）－field における幾何学量については，形式的には全く従来のレオノーム幾何学的量と同様であり，まず，計量は

$$g_{\lambda\kappa}(x, t; T) = A^{j}_{\lambda} A^{i}_{\kappa}\, \delta_{ji} \tag{2·3}$$

で導入され，共変微分は

$$DX^{\kappa} = dX^{\kappa} + \Gamma^{\kappa}_{\mu\lambda} X^{\lambda} dx^{\mu} + \Gamma^{\kappa}_{\lambda} X^{\lambda} dt \tag{2·4}$$

で導入される。但し，もしtとTをともに独立なパラメータとして explicit に表わしていこうとするならば，（2·4）は

$$\overset{*}{D} X^{\kappa} = dX^{\kappa} + \overset{*}{\Gamma}{}^{\kappa}_{\mu\lambda} X^{\lambda} dx^{\mu} + \overset{*}{\Gamma}{}^{\kappa}_{\lambda} X^{\lambda} dt + \overset{*}{\Theta}{}^{\kappa}_{\lambda} X^{\lambda} dT \tag{2·5}$$

と考えていく必要がある。（2·4）も（2·5）も以下の議論に於ては同一の形式に帰着する。

（2·4）から共変微分商としては

$$\left.\begin{aligned} &\nabla_{\mu} X^{\kappa} = \partial_{\mu} X^{\kappa} + \Gamma^{\kappa}_{\mu\lambda} X^{\lambda} \quad ; \quad \partial_{\mu} = \frac{\partial}{\partial x^{\mu}}, \\ &\nabla_{t} X^{\kappa} = D_{t} X^{\kappa} + \Gamma^{\kappa}_{\lambda} X^{\lambda} \quad ; \quad D_{t} \equiv \partial_{t} + x^{(1)\mu} \partial_{\mu}, \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad x^{(1)\mu} \equiv \frac{dx^{\mu}}{dt} \end{aligned}\right\} \tag{2·6}$$

が定義され，（2·5）からは

$$\overset{*}{\nabla}_{\mu} X^{\kappa} = \partial_{\mu} X^{\kappa} + \overset{*}{\Gamma}{}^{\kappa}_{\mu\lambda} X^{\lambda},$$

$$\left.\begin{aligned}&\overset{*}{\nabla}_t X^\kappa = D_t X^\kappa + \overset{*}{\Gamma}{}_\lambda^\kappa X^\lambda,\\&\overset{*}{\nabla}_T X^\kappa = D_T X^\kappa + \overset{*}{\theta}{}_\lambda^\kappa X^\lambda;\\&\qquad D_T \equiv \partial_T + x^{(1)\mu}\partial_\mu,\quad x^{(1)\mu} \equiv \frac{dx^\mu}{dT}\end{aligned}\right\}\quad(2\cdot7)$$

が定義され，(2・5) は (2・4) を形式的にTを明示的に表わした分だけ余分なものがつけ加わった形になっていることがわかるから，以下ではもっぱら (2・4)，(2・6) に基づいた議論をすすめていく。

(i)－空間は，Euclid 空間と同型と考えているから，各接続係数は

$$\left.\begin{aligned}&\Gamma_{\mu\lambda}^\kappa(x,t;T) = A_i^\kappa\,\partial_\mu A_\lambda^i\\&\Gamma_\lambda^\kappa(x,t;T) = A_i^\kappa D_t A_\lambda^i \equiv A_i^\kappa \dot{A}_\lambda^i\end{aligned}\right\}\quad(2\cdot8)$$

なる変換則に従う。又，(2・6) によって定義されるテンソル量は，

$$\left.\begin{aligned}&2\,[\nabla_\nu\nabla_\mu]\,X^\kappa = R_{\nu\mu\lambda}^{\circ\bullet\bullet\kappa}X^\lambda - 2\,S_{\nu\mu}^{\bullet\bullet\lambda}\nabla_\lambda X^\kappa,\\&2\,[\nabla\,\nabla_\mu]\,X^\kappa = P_{\mu\lambda}^{\bullet\bullet\kappa}X^\lambda - 2\,Q_\mu^{\bullet\lambda}\nabla_\lambda X^\kappa\end{aligned}\right\}\quad(2\cdot9)$$

但し　[　] は交代記号

などが定義されるが，(2・8) の時は，系の本質的特徴を表わす量としては，適当な系 (κ) の採用により，いわゆる非ホロノーム対象 $\Omega_{\mu\lambda}^\kappa$ と Ω_λ^κ であることがいえる。[6),7)] 但し，それらは

$$\left.\begin{aligned}&\Omega_{\mu\lambda}^\kappa = -\Gamma_{[\mu\lambda]}^\kappa = -A_i^\kappa\,\partial_{[\mu}A_{\lambda]}^i,\\&\Omega_\lambda^\kappa\ = -\Gamma_\lambda^\kappa = -A_i^\kappa\,\dot{A}_\lambda^i\end{aligned}\right\}\quad(2\cdot10)$$

で与えられるとする。[2),6),7)] 即ち，(x, t ; T)－field を規定すべき基本量は ($g_{\lambda\kappa}$, $\Omega_{\mu\lambda}^\kappa$, Ω_λ^κ) であり，各々が t と T をパラメータとする量であることが，従来よりも形式的に拡張された形になっているだけである。

そこで，これらによる field－equations その他を論ずることは，全く従来の形式通りに帰着してしまうので，ここでは，も少し (2・2) の内容を吟

味しよう。$A_i^{\kappa}(x, t; T)$ の温度依存性が問題となるわけであるが，(2・8) が成立つ以上，(κ)一空間が遠隔平行性空間になっていることを意味し，このことは t と T の効果が独立にかさね合わされることを意味し，従って，

$$A_i^{\kappa}(x, t; T) = \alpha_i^{\sigma}(x, t)\ \beta_{\sigma}^{\kappa}(x, T) \qquad (2\cdot 11)$$

の如く分解される。但し (σ)一空間は，従来の意味のレオノーム場，あるいはレオロジー場そのものであり，それに更に温度の効果がつけ加わって，ここでいう (κ)一空間が構成されると考えていることになる。物理的には $\beta_{\sigma}^{\kappa}(x, T)$ の縮退化が具体的な温度効果に相当してくる。

そこで次に，温度をとり入れたレオロジー方程式を求めておこう。基本的には，エネルギー変分原理よりの

$$\delta \int_{V\times I} W\, dX\, dt = \int_{V\times I} \left[\sigma^{\kappa\lambda} \delta g_{\lambda\kappa} + \mu_{\kappa}^{\bullet\lambda\mu} \delta \Omega_{\mu\lambda}^{\kappa} + \tau_{\kappa}^{\bullet\lambda} \delta \Omega_{\lambda}^{\kappa} \right] dx\, dt = 0 \qquad (2\cdot 12)$$

に (2・11) を代入していくことによって計算される。但し，$W = W(g_{\lambda\kappa}, \Omega_{\mu\lambda}^{\kappa}, \Omega_{\lambda}^{\kappa})$ は単位体積・単位時間当りのエネルギー函数であり，$(\sigma^{\kappa\lambda}, \mu_{\kappa}^{\bullet\lambda\mu}, \tau_{\kappa}^{\bullet\lambda})$ はそれぞれの変形成分に抗する応力成分である。又，dX は体積要素である。(2・11) を $(g_{\lambda\kappa}, \Omega_{\mu\lambda}^{\kappa}, \Omega_{\lambda}^{\kappa})$ に代入し，それぞれの変分をとって (2・12) に代入し，更に部分積分を行なって field ― eqs. を求めると，

$$\begin{aligned} \delta\alpha_{\rho}^{i} :\ & \sigma_{\bullet i}^{\rho} + \sigma_{i}^{\bullet\rho} - \partial_{\mu}\mu_{i}^{\bullet\rho\mu} - \dot{\tau}_{i}^{\rho} \\ & - \mu_{i}^{\bullet\sigma\mu}(\alpha_{j}^{\rho}\, \partial_{\mu}\alpha_{\sigma}^{j}) - \tau_{i}^{\bullet\sigma}(\alpha_{j}^{\rho}\, \dot{\alpha}_{\sigma}^{j}) = 0 \end{aligned} \qquad (2\cdot 13)$$

$$\begin{aligned} \delta\beta_{\lambda}^{\rho} :\ & \sigma_{\rho}^{\bullet\lambda} + \sigma_{\bullet\rho}^{\lambda} - \partial_{\mu}\mu_{\rho}^{\bullet\lambda\mu} - \dot{\tau}_{\rho}^{\bullet\lambda} \\ & + \mu_{\sigma}^{\bullet\lambda\mu}(\alpha_{i}^{\sigma}\partial_{\mu}\alpha_{\rho}^{i}) + \tau_{\sigma}^{\bullet\lambda}(\alpha_{i}^{\sigma}\dot{\alpha}_{\rho}^{i}) \\ & - \mu_{\rho}^{\bullet\nu\mu}\, \Gamma_{\mu\nu}^{\lambda} - \tau_{\rho}^{\bullet\nu}\, \Gamma_{\nu}^{\lambda} = 0 \end{aligned} \qquad (2\cdot 14)$$

なる二つの方程式が得られる。(2・13) は，我々が以前からレオロジー方程式として採用してきたもので，(x, t) ― field なる変形場の応力方程式であり，(2・14) は温度効果の存在する時の，その効果に伴う応力方程式である。但し，

(2・13), (2・14) に登場する各応力成分は,

$$\left.\begin{aligned} &\sigma^{\rho}_{\bullet i} \equiv \sigma^{\rho\sigma}\alpha^{j}_{\sigma}\delta_{ji} \quad ; \quad \sigma^{\rho\sigma} \equiv \sigma^{\kappa\lambda}\beta^{\rho}_{\kappa}\beta^{\sigma}_{\lambda}, \\ &\mu^{\bullet\rho\mu}_{i} \equiv \mu^{\bullet\rho\mu}_{\sigma}\alpha^{\sigma}_{i} \quad ; \quad \mu^{\bullet\rho\mu}_{\sigma} \equiv \mu^{\bullet\lambda\mu}_{\kappa}\beta^{\kappa}_{\sigma}\beta^{\rho}_{\lambda}, \\ &\tau^{\bullet\rho}_{i} \equiv \tau^{\bullet\rho}_{\sigma}\alpha^{\sigma}_{i} \quad ; \quad \tau^{\bullet\rho}_{\sigma} \equiv \tau^{\bullet\lambda}_{\kappa}\beta^{\kappa}_{\sigma}\beta^{\rho}_{\lambda} \end{aligned}\right\} \qquad (2\cdot 15)$$

及び,

$$\left.\begin{aligned} &\sigma^{\lambda}_{\bullet\rho} \equiv \sigma^{\lambda\sigma}a_{\sigma\rho} \quad ; \quad \sigma^{\lambda\sigma} \equiv \sigma^{\lambda\kappa}\beta^{\sigma}_{\kappa}a_{\sigma\rho} \quad ; \quad a_{\sigma\rho} \equiv \alpha^{j}_{\sigma}\alpha^{i}_{\rho}\delta_{ji}, \\ &\mu^{\bullet\lambda\mu}_{\rho} \equiv \mu^{\bullet\lambda\mu}_{\kappa}\beta^{\kappa}_{\rho}, \\ &\tau^{\bullet\nu}_{\rho} \equiv \tau^{\bullet\nu}_{\kappa}\beta^{\kappa}_{\rho} \end{aligned}\right\} \qquad (2\cdot 16)$$

で定義される。今，最も簡単に，かつ，明示的に β^{σ}_{κ} の温度依存性を

$$\beta^{\sigma}_{\kappa} = T\,\delta^{\sigma}_{\kappa} \quad ; \quad \beta^{\lambda}_{\rho} = T^{-1}\,\delta^{\lambda}_{\rho} \qquad (2\cdot 17)$$

とおくことにすると，(2・14) は

$$\begin{aligned} &\sigma^{\bullet\lambda}_{\rho} + \sigma^{\lambda}_{\bullet\rho} - \partial_{\mu}\mu^{\bullet\lambda\mu}_{\rho} - \dot{\tau}^{\bullet\lambda}_{\rho} - \mu^{\bullet\lambda\mu}_{\rho}(\partial_{\mu}\ell n T) - \tau^{\bullet\lambda}_{\rho}(\ell n \dot{T}) \\ &\quad + \mu^{\bullet\lambda\mu}_{\sigma}(\alpha^{\sigma}_{i}\partial_{\mu}\alpha^{i}_{\rho}) - \mu^{\bullet\nu\mu}_{\rho}(\alpha^{\lambda}_{i}\partial_{\mu}\alpha^{i}_{\nu}) \\ &\quad + \tau^{\bullet\lambda}_{\sigma}(\alpha^{\sigma}_{i}\dot{\alpha}^{i}_{\rho}) - \tau^{\bullet\nu}_{\rho}(\alpha^{\lambda}_{i}\dot{\alpha}^{i}_{\nu}) = 0 \end{aligned} \qquad (2\cdot 18)$$

に帰着し，温度 T が explicit に介入してくる形に書き改められる。(2・16) の各量についても (2・17) を代入することにより,

$$\left.\begin{aligned} &\sigma^{\lambda}_{\bullet\rho} = T\,\sigma^{\lambda\kappa}\,\delta^{\sigma}_{\kappa}\,a_{\sigma\rho}, \\ &\mu^{\bullet\lambda\mu}_{\rho} = T\,\mu^{\bullet\lambda\mu}_{\kappa}\,\delta^{\kappa}_{\rho}, \\ &\tau^{\bullet\nu}_{\rho} = T\,\tau^{\bullet\nu}_{\kappa}\,\delta^{\kappa}_{\rho} \end{aligned}\right\} \qquad (2\cdot 19)$$

などとなり，温度 T による応力の均質化の行なわれることが示されている。幾何学的には温度 T というスカラー函数によって，(κ)－空間が (σ)－空間より共形変換されて得られることを意味している。

(2・11)，(2・14) 及び (2・18) に於ては，(x，t)－field を基本場と考え，β_λ^σ(x，T) の時間依存性を明示的に表わしていったが，それに対する種々の議論を行なっていくところに，後述の時間－温度の相互作用性とか，熱レオロジー的単純性とかを説明することができる。

温度依存性の応力 $\sigma_\rho^{\bullet\lambda}$ あるいは $\sigma^\lambda_{\bullet\rho}$ を本質的に支配するのは，温度 T と非ホロノーム対象 $\Omega^\kappa_{\mu\lambda}$ と Ω^κ_λ であり，従って物質係数の温度依存性の非線型性も当然の如く帰結されてくる。熱力学的考察では，次節でのべるごとく，振率的要素というのは，明らかに，エントロピー的性格をもっているわけで，しかもそれが本質的に散逸系としての性格を代表すると考えられるから，熱力学的考察では必然的に振率が出現するといえる。

幾何学的方法論上の拡張として，時間と温度の二つのパラメータが導入される限り，その両者の相互作用は当然考えられて然るべきものであり，A^κ_i(x，t；T) が，まず α^σ_i(x，t) によって rheonomic－field が構成されるとし，その上に更に β^κ_σ(x，T) が加わるべく分解されたわけだが，ここに $\boldsymbol{\alpha}^\sigma$－ field と $\boldsymbol{\beta}^\kappa$－ field の二つの相互作用を来たすべき fields が存在することになる。ということは，またもや (κ)－空間の分解に相当してくることになる。[1),7),8)] このことを特徴的に

$$A^\kappa_i(x, t; T) = (\alpha^{\bar{\kappa}}_i(x, t),\ \beta^{\hat{\kappa}}_i(x, T)) \tag{2・20}$$

と表わす時，時間・温度の相互作用というのは $(\bar{\kappa})$－空間と $(\hat{\kappa})$－空間との混合成分によって表わされ，両 fields の関係を規定する量によって把握されると考えられる。(2・20) の形式は，既に何度ものべたところであり，特徴的な量は Euler － Schouten 曲率テンソルであり，

$$\left.\begin{aligned} H_{\bar{\mu}\bar{\lambda}}^{\bullet\bullet\hat{\kappa}} &= \beta^{\hat{\kappa}}_i \nabla_{\bar{\mu}}\, \alpha^i_{\bar{\lambda}}\ , \\ H_{\bar{\lambda}}^{\bullet\hat{\kappa}} &= \beta^{\hat{\kappa}}_i \nabla_t\, \alpha^i_{\bar{\lambda}} \end{aligned}\right\} \tag{2・21}$$

によって定義される。(2・21) が上記の相互作用のテンソルであり，具体的にはスペクトルの問題とか，時間・温度交換性とかを論ずるために用いられるはずである。

§3 熱力学的考察について

前節の議論は，もっぱら幾何学的方法論上の問題点を考えたことになる。これに対して，通常の熱力学的考察に対しても，我々としては（$g_{\lambda\kappa}$, $\Omega^{\kappa}_{\mu\lambda}$, $\Omega^{\kappa}_{\lambda}$）― field を摘用してみる必要があろう。

そこで，まず，(2·12) における熱力学的応力―変形によるエネルギーWに対して，従来のレオノーム場での仕事函数を $\widetilde{W}$ とおくと，

$$\left.\begin{aligned} &\delta W = \delta\widetilde{W} + \delta Q \qquad &&\text{（熱力学第一法則）}\\ &T\delta S \geqq \delta Q &&\text{（熱力学第二法則）}\end{aligned}\right\} \tag{3·1}$$

とかける。但し，Qは heat－supply で $Q = -\partial_{\kappa} q^{\kappa}$（$q^{\kappa}$ は heat－flux），Sはエントロピーである。(3·1) より

$$\left.\begin{aligned} &\delta\widetilde{W} = \delta V + \delta U \\ &\text{但し}\quad \left(\begin{aligned}&\delta V \equiv \delta W - T\delta S, \\ &\delta U \equiv \delta\widetilde{W} - \delta V\end{aligned}\right.\end{aligned}\right\} \tag{3·2}$$

とかけ，Vはいわゆる自由エネルギー，Uは熱力学的ポテンシャル・エネルギーである。[9),10)] δV と δU を（$g_{\lambda\kappa}$, $\Omega^{\kappa}_{\mu\lambda}$, $\Omega^{\kappa}_{\lambda}$）及びTを独立変数としてその変分をとり，

$$\left.\begin{aligned} \delta V &= \left(\sigma^{\kappa\lambda} - T\frac{\partial S}{\partial g_{\lambda\kappa}}\right)\delta g_{\lambda\kappa} + \left(\mu_{\kappa}^{\cdot\lambda\mu} - T\frac{\partial S}{\partial\Omega^{\kappa}_{\mu\lambda}}\right)\delta\Omega^{\kappa}_{\mu\lambda} \\ &\quad + \left(\tau_{\kappa}^{\cdot\lambda} - T\frac{\partial S}{\partial\Omega^{\kappa}_{\lambda}}\right)\delta\Omega^{\kappa}_{\lambda} - T\frac{\partial S}{\partial T}\delta T, \\ \delta U &= \widetilde{\sigma}^{\kappa\lambda}\delta g_{\lambda\kappa} + \widetilde{\mu}_{\kappa}^{\cdot\lambda\mu}\delta\Omega^{\kappa}_{\mu\lambda} + \widetilde{\tau}_{\kappa}^{\cdot\lambda}\delta\Omega^{\kappa}_{\lambda} + \frac{\partial U}{\partial T}\delta T \end{aligned}\right\} \tag{3·3}$$

が成立つから，物理的に実現されるべき状態としては，(3·2) の $\delta\widetilde{W} = 0$ が成立たねばならないから，その時は，最も簡単には

$$\left.\begin{aligned} &\sigma^{\kappa\lambda} + \widetilde{\sigma}^{\kappa\lambda} - T\frac{\partial S}{\partial g_{\lambda\kappa}} = 0, \\ &\mu_{\kappa}^{\cdot\lambda\mu} + \widetilde{\mu}_{\kappa}^{\cdot\lambda\mu} - T\frac{\partial S}{\partial\Omega^{\kappa}_{\mu\lambda}} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{3·4}$$

$$\left.\begin{aligned} &\tau_{\kappa}^{\bullet\lambda} + \tilde{\tau}_{\kappa}^{\bullet\lambda} - T\frac{\partial S}{\partial \Omega_{\lambda}^{\kappa}} = 0 \ , \\ &\frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} = 0 \end{aligned}\right\}$$

とおけ，各応力成分がエントロピー的寄与をうけることになり，熱力学的応力（$\sigma^{\kappa\lambda}$，$\mu_{\kappa}^{\bullet\lambda\mu}$，$\tau_{\kappa}^{\bullet\lambda}$）をレオノーム場的応力（$\tilde{\sigma}^{\kappa\lambda}$，$\tilde{\mu}_{\kappa}^{\bullet\lambda\mu}$，$\tilde{\tau}_{\kappa}^{\bullet\lambda}$）とエントロピー的成分とに分解していることになる。

今，簡単のために，(3·3) を，あくまでレオノーム的特徴を抽出するという方針を貫ぬくために，

$$\left.\begin{aligned} &\delta V \equiv \overset{*}{\sigma}{}^{\kappa\lambda}\delta g_{\lambda\kappa} + \overset{*}{\Sigma}{}^{\kappa\lambda}\delta\Omega_{\lambda\kappa} , \\ &\delta U \equiv \tilde{\sigma}^{\kappa\lambda}\delta g_{\lambda\kappa} + \tilde{\Sigma}^{\kappa\lambda}\delta\Omega_{\lambda\kappa} , \\ &\text{但し}\begin{pmatrix} \overset{*}{\sigma}{}^{\kappa\lambda} \equiv \sigma^{\kappa\lambda} - \eta T g^{\kappa\lambda} \ ; \ \eta \equiv \dfrac{\partial S}{\partial g_{\lambda\kappa}} g_{\lambda\kappa} , \\ \overset{*}{\Sigma}{}^{\kappa\lambda} \equiv \Sigma^{\kappa\lambda} - \nu T g^{\kappa\lambda} \ ; \ \nu \equiv \dfrac{\partial S}{\partial \Omega_{\lambda\kappa}} g_{\lambda\kappa} \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \quad (3\cdot5)$$

とおくことにすると，改めて (2·12) の形式のエネルギー変分原理を摘用して計算すると，field − eqs. としては，

$$\left.\begin{aligned} &\delta A_{\lambda i}: \ (\overset{*}{\sigma}{}^{\lambda i} + \overset{*}{\sigma}{}^{i\lambda}) + (\tilde{\sigma}^{\lambda i} + \tilde{\sigma}^{i\lambda}) + (\overset{*}{\Sigma}{}^{\lambda\kappa} + \tilde{\Sigma}^{\lambda\kappa})\dot{A}_{\kappa}^{i} \\ &\qquad - (\dot{\overset{*}{\Sigma}}{}^{i\lambda} + \dot{\tilde{\Sigma}}^{i\lambda}) = 0 \\ &\text{但し}\begin{pmatrix} \overset{*}{\sigma}{}^{\lambda i} \equiv \overset{*}{\sigma}{}^{\lambda\nu} A_{\nu}^{i} \ , \quad \overset{*}{\Sigma}{}^{i\lambda} \equiv \overset{*}{\Sigma}{}^{\kappa\lambda} A_{\kappa}^{i} \\ \tilde{\sigma}^{\lambda i} \equiv \tilde{\sigma}^{\lambda\nu} A_{\nu}^{i} \ , \quad \tilde{\Sigma}^{i\lambda} \equiv \tilde{\Sigma}^{\kappa\lambda} A_{\kappa}^{i} \\ A_{\lambda i} \equiv A_{\lambda}^{j}\delta_{ji} \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} (3\cdot6)$$

を得，熱力学的レオノーム場の応力方程式として，(2·14) あるいは (2.18) よりも，より具体的な形として求められる。具体的には，$\overset{*}{\sigma}{}^{\kappa\lambda}$，$\overset{*}{\Sigma}{}^{\kappa\lambda}$ についての温度による変化とか，時間的変化に伴う (3·6) の変化とかを追求するこ

とが考えられる。η と ν はスカラー函数で，温度の介入による直接的な等方性応力効果を表わし，幾何学的には平均化に相当する。

変形場における温度の影響は，当然体積変形に現われるわけで，例えば constitutive eqs. として

$$\sigma^{\kappa\lambda} = E^{\kappa\lambda\mu\nu} g_{\nu\mu} + F^{\kappa\lambda\cdot\beta\gamma}_{\alpha} \Omega^{\alpha}_{\gamma\beta} + G^{\kappa\lambda\cdot\nu}_{\mu} \Omega^{\mu}_{\nu} \qquad (3\cdot7)$$

を仮定すると，我々の観測の平均化操作により

$$\bar{\sigma}^{\kappa\lambda} = \mathscr{E}^{\kappa\lambda\mu\nu} g_{\nu\mu} + \mathscr{G}^{\kappa\lambda\mu\nu} \dot{g}_{\nu\mu} \qquad (3\cdot8)$$

などと把握され，一般化 Voigt－model に帰着してくることになるが，(2・12) を (3・5) あるいは (3・6) の形にまとめることは，あながち当を得ていないとはいえない面もある。

通常，レオロジー的変形の熱力学的考察として，数学的記述を厳密に行なっているものとして，良くひきあいに出されるのは，A. C. Eringen[11]，B. D. Coleman[12] らのものがある。これらはいずれも温度を独立変数として取入れることによる体系の数学的拡張の整理を行ない，変換で不変な constitutive eqs. の形を求めんとしているわけで，もっぱら数学的な函数論的考察が先行している。物理的条件を数学的に厳密に規定せんとして種々の principles を採用して，我々の取扱いをより macro に平均化した立場での規定条件を論じていることになる。これらについては，物理的実体が明確でないことと，その数学的条件についての物理的吟味に欠けるうらみがある。細かい点については，長くなるので，ここではふれない。我々の場合にも，constitutive eqs. として ($\sigma^{\kappa\cdot\lambda}$, $\mu_{\kappa}^{\cdot\lambda\mu}$, $\tau_{\kappa}^{\cdot\lambda}$)[6] を ($g_{\lambda\kappa}$, $\Omega^{\kappa}_{\mu\lambda}$, $\Omega^{\kappa}_{\lambda}$) で (3・7) の形式に表わすことにしてやって，それから isotropic 化とか平均化を行なうことによって，(3・6)，(3・8) の形式に帰着させ，物質係数についての議論などが可能になる。

§4　熱レオロジー的単純性について

前述の如く，温度が介入してきた時の種々の様相のうち，物質係数について良く知られたものは，熱レオロジー的単純性といわれているものである。これ

は緩和弾性率（あるいは余効函数）の温度依存性と時間依存性は互いに温度のみの函数できまる一定数をかけることによって変換できることをいう。[13] つまり，ある一定温度について得られた力学特性の時間（周波数）依存性は，そのまま一定周波数における温度依存性を表わすことになる。

（3・8）の形を，通常の如く，

$$\sigma^{\kappa\lambda}(t) = \int_0^\infty \mathcal{E}^{\kappa\lambda\mu\nu}(t-s)\,\frac{d g_{\nu\mu}(s)}{ds}\,ds \tag{4・1}$$

と表わすと，$\mathcal{E}^{\kappa\lambda\mu\nu}(t)$ の時間尺度を

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \int_0^\infty \mathcal{F}(\tau)\, e^{-t/\tau}\, d\tau \\ &\text{あるいは} \\ \mathcal{E}(t) &= \int_{-\infty}^\infty H(\tau)\, e^{-t/\tau}\, d(\ln\tau) \end{aligned}\right\} \tag{4・2}$$

で変換したものが緩和スペクトル $H(\tau)=\tau F(\tau)$ である。この（4・1）から（4・2）の変換は一種のラプラス（逆）交換であり，これを

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \mathcal{L}^{-1}(t,\tau)\,\mathcal{F}(\tau)\,, \\ &\text{あるいは} \\ \mathcal{E}(t) &= \mathcal{L}^{-1}(t,\ln\tau)\,H(\tau) \end{aligned}\right\} \tag{4・3}$$

とかくことにする。(τ, T) の交換可能性，即ち

$$d\tau = \phi(\tau, T)\,dT \tag{4・4}$$

なる関係が，いわゆる WLF の式などで表わされている換算因子 a_T についての関係，

$$\ln a_T = \frac{c_1(T-T_S)}{c_2+(T-T_S)} \qquad \left(\begin{aligned} &T_S \text{ は標準温度,} \\ &c_1,\ c_2 \text{ は定数} \end{aligned}\right) \tag{4・5}$$

に相当する。（4・2）と（4・4）より，

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \int_{T_0}^{T_\infty} H_T(\tau)\, e^{-t/\tau}\, \phi(\ln\tau, T)\, dT \\ &\text{あるいは} \end{aligned}\right\} \tag{4・6}$$

$$\mathscr{L}_T(t,\ell n\tau)\,\mathscr{E}(t) = H_T(\tau)$$

とかけ，

$$\mathscr{L}_T(t,\ell n\tau) = e^{t/\tau}\frac{d}{d(\ell n\tau)} = e^{t/\tau}\frac{1}{\phi(\ell n\tau, T)}\cdot\frac{d}{dT}$$

なる微分作用素ともみなされる。

あるいは，$t \to \tau$ への時間尺度変換がなされたスペクトルの次元での field－eqs. を想定すれば，その場での物質係数がスペクトルそのものであり，その場での (τ, T) への相互依存性を論ずるのが，熱レオロジー的単純性である。

幾何学的には，explicit に（2·5）及び（2·7）を用いることにして，(t, T) の交換可能性を論ずればよいわけであるが，熱レオロジー的単純性が成立する範囲では（4·4）が成立ち，形式的には t か T かのどちらかに着目していればよいから，従来の我々の t に着目した立場の議論を T に着目したものにすりかえることも可能となる。しかし，それはあくまでも $\phi(t, T)$ の函数形如何によるもので，（4·5）の如き形になれば話は容易になるが，一般にはその変換自体が複雑であり，いちがいに (t, T) の交換可能性が成立することは期待できないであろうから，ごく特殊な場合のみに限られた議論とならざるを得ない。

§5　結　び

この論文では，熱力学的考察とはいえ，あくまでも温度をとり入れることによる方法論的な拡張について考えてきた。その際，レオノーム場 (x, t) を基本場と考え，それに温度 T が如何なる影響を及ぼすかについて，一般的に論じてきた。レオロジーでの具体的問題としては，熱レオロジー的単純性しかとりあげなかったが，その他の興味ある問題も多く存在するので，いずれ今後の課題として，それらを，この論文の方針によって解析していきたいと思っている。

§6　参考文献

1）　池田　恵，　物性研究，　12－6（1969），365．

2）　池田　恵，　物性研究，　12－5（1969），305．

3)　池田　恵，　物性研究，　12-4 (1969)，273.
4)　N. Oshima, Memoirs, 1, B-Ⅱ (1955), 240.
5)　A. Wundheiler, Prace Mat.-Fizy., 40 (1933), 97.
6)　池田　恵，　物性研究，　12-3 (1969)，178
7)　池田　恵，　物性研究，　13-1 (1969)，17.
8)　K. Yano & E. T. Davies, Annali di Matematica, 37 (1954), 1.
9)　K. Kondo, RAAG Memoirs, 3, D-Ⅻ (1962), 151.
10)　N. Oshima, Memoirs, 1, D-Ⅵ (1955), 562.
11)　A. C. Eringen, Int. J. Engng. Sci., 5 (1967), 191.
12)　B. D. Coleman, Arch. Rational Mech. Anal., 17 (1964), 1.
13)　山本三三三，　レオロジー．　槇書店 (1964).